

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 372 335 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **06.10.93** (51) Int. Cl.⁵: **C09C 1/22, C01G 49/00**

(21) Anmeldenummer: **89121820.8**

(22) Anmeldetag: **25.11.89**

(54) **Schwarzes Pigment, Verfahren zu seiner Herstellung sowie dessen Verwendung.**

(30) Priorität: **08.12.88 DE 3841313**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.06.90 Patentblatt 90/24

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
06.10.93 Patentblatt 93/40

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT NL

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 176 919
US-A- 4 289 745

CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 107, no. 12, 21
September 1987 Columbus, Ohio, USA Seite
758; rechte Spalte; ref. no. 107926M; & JP-
A-6291423

**BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF
JAPAN**. vol. 51, no. 1, 1978, TOKYO JP Seiten
134 - 138; M. KIYAMA: "The Formation of
Manganese and Cobalt Ferrites by the Air
Oxidation of Aqueous Suspensions and
Their Properties"

(73) Patentinhaber: **BAYER AG**

D-51368 Leverkusen(DE)

(72) Erfinder: **Buxbaum, Gunter, Dr.**
Holzapfelweg 2
D-4150 Krefeld 1(DE)

EP 0 372 335 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein tiefschwarzes, hitzestabiles im wesentlichen aus Manganferrit der allgemeinen Zusammensetzung $Mn_{1+x}Fe_{2-x}O_4$ mit Spinellstruktur bestehendes Pigment mit x-Werten von -0,1 bis 0,1, Verfahren zur Herstellung dieses Pigmentes sowie dessen Verwendung.

In der Baustoffindustrie werden zunehmend durch Autoklavenbehandlung gehärtete Baustoffe eingesetzt. Kalksandsteine und Faserzement sind zwei Beispiele dafür. Diese Materialien werden nach dem Ausformen unter Druck üblicherweise bis 20 bar und Temperaturen bis 250 °C gehärtet. Häufig angewendete Autoklavenbedingungen sind 205 °C, 16 bar, 4 Stunden.

Mit Fe_3O_4 -Schwarz eingefärbte Kalksandsteine verfärben sich unter diesen Bedingungen nach Rot. Seit einiger Zeit werden auch manganhaltige Eisenoxide als hitzebeständige Pigmente eingesetzt. Es handelt sich dabei um durch Glühung bei hohen Temperaturen hergestellte Mischphasen mit Bixbyit- oder Korund-Struktur.

Durch den zur Herstellung dieser Pigmente notwendigen Kalzinationsprozeß sind diese farbschwach und schwer zu dispergieren im Vergleich zu gefällten schwarzen Fe_3O_4 -Pigmenten. Mn-haltige Mischphasenpigmente, wie z.B. Bayferrox 303 T® (Handelsprodukt der Fa. Bayer AG), behalten zwar ihren Farbton, sind aber farbschwach. So wird gegen ein farbstarke Fe_3O_4 -Pigment, z.B. Bayferrox 330® nur eine Farbstärke von 35 % erreicht. Das bedeutet, daß ca. die dreifache Pigmentmenge von Bayferrox 303 T® eingesetzt werden muß, um die gleiche Farbtiefe wie mit Bayferrox 330® zu erreichen.

Aufgabe dieser Erfindung ist es also, ein tiefschwarzes hitzestabiles Pigment zur Verfügung zu stellen, welches die beschriebenen Nachteile nicht aufweist.

Die vorbekannten Manganferriten weisen keine tiefschwarze Farbe auf. (US-A-4,289,745 und Bull. Chem. Soc. of JP, 51, 134-8 (1978))

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Anforderungen durch schwarze, im wesentlichen aus Manganferrit der allgemeinen Zusammensetzung $Mn_{1+x}Fe_{2-x}O_4$ mit Spinellstruktur bestehendes Pigment mit x-Werten von -0,1 bis 0,1 erfüllt werden. Gegenstand dieser Erfindung ist ein solches Pigment. Es handelt sich hierbei um ein tiefschwarzes hitzestabiles Pigment, das in der Spinellstruktur kristallisiert. Das steht im Gegensatz zur Lehre der DP-C 1767868, daß bei Mn-haltigen Mischoxiden die Spinellstruktur für Farbton und Farbstärke schädlich sein soll.

Pigmente im Sinne dieser Erfindung weisen Teilchendurchmesser von 0,1 - 1 µm auf.

Dieses erfindungsgemäße Pigment weist eine gute Beständigkeit gegen Wasserdampf und Luft bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur auf.

Offensichtlich ist dieses Vorurteil nur für durch Glühung hergestellte Pigmente gültig. Die nach dem im folgenden beschriebenen Fällungsverfahren hergestellten erfindungsgemäßen Manganferrit-Pigmente sind farbstarke, tiefschwarz, stabil und sehr gut dispergierbar.

Gegenstand dieser Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung dieser Pigmente. Diese Pigmente sind erhältlich, indem Eisen(II)salze und Mangan(II)salze in wässriger Lösung mit alkalisch reagierenden Stoffen in annähernd stöchiometrischem Verhältnis umgesetzt und anschließend bei erhöhter Temperatur oxidiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren also so durchgeführt, daß

- a) lösliche Mangan(II)salze und lösliche Eisen(II)salze mit alkalischen Fällungsmitteln in annähernd stöchiometrischem Verhältnis in wässriger Lösung umgesetzt werden,
- b) die Fällung mit einem Oxidationsmittel, vorzugsweise Luft, bei Temperaturen zwischen 80 °C und dem Siedepunkt, umgesetzt wird und
- c) das Pigment filtriert, gewaschen, getrocknet und gemahlen wird, wobei die Fällung mit dem alkalischen Fällungsmittel und gegebenenfalls das Aufheizen auf Oxidationstemperatur unter nichtoxidierenden Bedingungen durchgeführt wird.

Die Reaktionstemperaturen können zwischen 80 °C und Siedetemperatur liegen, wobei aus ökonomischen Überlegungen der Bereich zwischen 80 und 95 °C vorteilhaft ist, weil die Reaktionsgeschwindigkeit hoch genug und der Wärmeaustausch durch Wasserdampf tragbar ist.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht also darin, daß die Oxidation bei Temperaturen zwischen 50 °C und Siedepunkt, vorzugsweise zwischen 80 und 95 °C, mit Luft durchgeführt wird.

Die Fällbedingungen sind nicht kritisch. Es kann sowohl bei Raumtemperatur als auch bei Reaktionstemperatur gefällt werden. Vorteilhaft ist aber das Aufheizen der $FeSO_4$ / $MnSO_4$ -Lösung etwas unterhalb der vorgesehenen Reaktionstemperatur, um die bei der Alkali-Zugabe entstehende Neutralisationswärme zum weiteren Temperaturanstieg zu nutzen.

Zur Fällung können die üblicherweise benutzten Alkalihydroxide bevorzugt NaOH oder KOH, die Alkalicarbonat, insbesondere Na_2CO_3 , aber auch Erdalkalihydroxide wie $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder MgO oder CaO oder Gemische der genannten Verbindungen benutzt werden.

5 Zur Oxidation können kräftige Oxidationsmittel wie Nitrate oder Chlorate benutzt werden. Bevorzugt ist aber der Einsatz von Luft oder Sauerstoff.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Fällung mit dem alkalischen Fällungsmittel und gegebenenfalls das Aufheizen auf Oxidationstemperatur unter nichtoxidierenden Bedingungen durchgeführt wird.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform werden Reste höhergeladener Fe- und/oder Mn-Ionen, die als Verunreinigungen zugegen sein können, durch Reduktion vorzugsweise an Eisenschrott beseitigt.

Der Gehalt der Metallsalzlösung an Fe(III) und Mn(III) wird also bevorzugt durch Reduktion, vorzugsweise an Eisenmetall, verringert.

15 Als Eisen- und Mangansalze können die Salze der starken Mineralsäuren, vorzugsweise die Chloride oder Sulfate, besonders bevorzugt aus Gründen der geringen Korrosivität die Sulfate verwendet werden. Hierbei sind insbesondere das als Abfallstoff bei der Titandioxidproduktion anfallende Grünsalz und das bei Oxidationen im Bereich der organischen Chemie, z.B. bei der Hydrochinonsynthese anfallende Mangansulfat, einsetzbar Verunreinigungen durch weitere spinellbildende Kationen im Bereich bis ca. 5 % sind nicht schädlich.

20 Eine besonders ökonomische Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht also darin, daß als Metallsalzquellen vorzugsweise Eisensulfat aus der TiO_2 -Herstellung oder aus Beizereien und Mangansulfat aus Abfallsalzlösungen organischer Reaktionen eingesetzt werden.

Da höhere Gehalte an Fe(III) in der Lösung zu feinteiligen Produkten führen, ist zur Erzielung eines groben, blauschwarzen Pigmentes eine vorzeitige Oxidation der Lösung vor der Fällung zu vermeiden, was am besten durch Stickstoff-Beschleierung zu erreichen ist.

25 Die erhaltenen Pigmente werden in üblicher Weise abfiltriert, gewaschen und bei erhöhter Temperatur getrocknet

Nach der bei der Pigmentherstellung üblichen Mahlung, z.B. in Stift-Kugelschwing- oder Strahlmühlen, werden Prüfungen im Bindemittel F 48 entsprechend DIN 6174/ISO 7724, 1-3 drafts zur Ermittlung der Farbstärke und des Farbstichs durchgeführt und die CIELAB (C/2-grd)-Werte in den Beispielen mitgeteilt.

30 Zur weiteren Charakterisierung der Pigmente wird die spezifische Oberfläche nach BET (S_{BET}) in der Ausführungsform der Stickstoffmethode nach DIN 66131 herangezogen.

Gegenstand dieser Erfindung ist auch die Verwendung des erfindungsgemäßen schwarzen Pigmentes zur Einfärbung von Baustoffen.

35 Die Prüfung in autoklavierten Baustoffen erfolgt in Rezepturen, die bei H. Gundlach, "Dampfgehärtete Baustoffe", Wiesbaden-Berlin, 1973, S. 229 ff., ausführlich beschrieben sind. Die Härtingsbedingungen für Faserzementplatten sind entweder 180 °C, 8 bar, 8 h oder 204 °C, 16 bar, 4 h. Die Beurteilung der Platten erfolgt visuell.

Im folgenden soll anhand von Beispielen die Erfindung weiter erläutert werden, ohne sie jedoch einzuschränken.

40

Beispiel 1

45 In einem mit Begasungsrührer versehenen 30 l-Rührbehälter wurden 12,2 l FeSO_4 -Lösung mit 100 g FeSO_4/l und 676 g $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, gelöst in 6 l Wasser, vereinigt, mit Stickstoff begast und auf 85 °C aufgeheizt. Dann wurden in 11 min 1569 ml Natronlauge mit 1017 g NaOH zugesetzt und bei Konstanthalten der Temperatur von 85 °C 1 h mit 100 l/h Luft und 100 l/h N_2 und weiteren 4 h mit 400 l/h Luft und 100 l/h N_2 begast. Die schwarze Suspension von MnFe_2O_4 wurde auf Nutschen gewaschen und bei 60 °C im Umluftschrank getrocknet. Die spez. Oberfläche wurde zu 7,1 m^2/g bestimmt.

50 Beispiel 2

Das getrocknete MnFe_2O_4 -Pigment wurde verschiedenen Mahlungen in einer Kugelschwingmühle Typ Dismembrator® unterworfen:

- 55 a) 1 min mit Achatkugel
- b) 20 sec mit Stahlkugel
- c) 1 min mit Stahlkugel
- d) 3 min mit Stahlkugel

Anschließend wurden die Farbstärken wie oben beschrieben in Alkyldallack F 48 gegen Bayferrox 303

T = 100 % bestimmt.

CIELAB-Einheiten				
	Farbstärke	Δa^*	Δb^*	Δc^*
a	252 %	0,0	1,1	-1,1
b	272 %	0,0	1,2	-1,2
c	303 %	0,2	1,4	-1,4
d	318 %	0,3	1,6	-1,6

Man erkennt eine deutliche Zunahme der Farbstärke mit der Mahlintensität und eine leichte, noch tolerable Gelbverschiebung des Farbtons.

Beispiel 3

Der Ansatz wie in Beispiel 1 wurde nur auf 83 °C aufgeheizt und mit der Natronlauge gefällt. Dabei stieg die Temperatur auf 86 °C an. Diese Temperatur wurde konstant gehalten. Die Reaktion wurde nach 3,5 h beendet und nach dem beschriebenen Aufarbeiten wurden folgende Farbwerte ermittelt (Mahlung: 1 min, Achatkugel)

Farbstärke	Δa^*	Δb^*
218 %	-0,2	-0,7

Das Produkt aus Beispiel 3 ist etwas farbschwächer als dasjenige aus Beispiel 2, aber blautichiger.

Beispiel 4

Wie in Beispiel 1 werden 1220 g FeSO_4 in 12,2 l und 709,8 g $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ bei 85 °C mit 1032 g NaOH in 1,59 l. Lauge gefällt und mit 400 l/h Luft und 100 l/h N_2 begast. Nach 5 h ist die Reaktion beendet. Folgende Farbwerte wurden nach dem üblichen Aufarbeiten bestimmt:

Farbstärke	Δa^*	Δb^*
175 %	-0,3	1,2

Die Zusammensetzung des Ferrits entspricht etwa der Formel $\text{Mn}_{1,04}\text{Fe}_{1,96}\text{O}_4$. Das Röntgenbeugungsdiagramm weist die reine Spinellphase aus.

Beispiel 5

12,2 l Lösung mit 1,22 kg FeSO_4 wurden unter N_2 auf 80 °C aufgeheizt und mit der bei 25 °C hergestellten Fällung aus 676 g $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ in 6 l Wasser und 1016 g NaOH 1,59 l Lösung unter N_2 versetzt. Nach dem weiteren Aufheizen auf 90 °C wurde 4 h mit 400 l/h Luft und 100 l/h N_2 begast, Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen bei 105 °C wurden folgende Farbwerte bestimmt:

Farbstärke	Δa^*	Δb^*
270 %	0,1	0,7

Die spez. Oberfläche wurde zu 6,7 m²/g ermittelt.

Beispiel 6

Entsprechend Beispiel 1 wird die $\text{FeSO}_4/\text{MnSO}_4$ -Lösung bei 75 °C mit 1117 g NaOH in 1,69 l Lauge (d.h. 10 % Überschuß) gefällt und auf 80 °C aufgeheizt. Dann wurde mit 400 l Luft/h und 100 l N_2 begast, in

EP 0 372 335 B1

13 min auf 90 °C weiter aufgeheizt und die Reaktionsbedingungen noch 2,5 h gehalten. Nach Aufarbeitung und Trocknung bei 105 °C wurden folgende Werte bestimmt:

Farbstärke	Δa^*	Δb^*
352 %	1,0	3,0

Beispiel 7

Es wurde wie in Beispiel 1 1220 g FeSO₄-Lösung und 676 g MnSO₄ · x H₂O eingesetzt, jedoch die MnSO₄-Lösung 5 min mit 5 g Ferrum reductum unter N₂-Beschleierung gerührt. Danach konnte titrimetrisch kein Anteil höherwertiger Mn-Ionen mehr bestimmt werden. Die Fällung erfolgte bei 70 °C. Anschließend wurde auf 90 °C aufgeheizt und mit 400 l Luft/h und 100 l N₂/h 3,5 h begast. Die spez. Oberflächen wurden zu 4,8 m²/g bestimmt. Ein Teil (A) wurde bei 125 °C und (B) bei 40 °C getrocknet.

Folgende Werte wurden gemessen:

	Farbstärke	Δa^*	Δb^*
7A	176 %	-0,4	0,5
7B	199 %	-0,4	0,3

Eine schonende Trocknung führt zu farbstarkem, etwas blautichigem Pigment.

Beispiel 8

Die Proben aus Beispiel 1 und 3 - 7 wurden 20 min in einer Scheibenschwingmühle mit Stahlringen gemahlen und zu Faserzementplatten verarbeitet. Nach der Autoklavierung bei 204 °C, 16 bar, 4 h behielten alle Proben den schwarzen Farbton, während die als Vergleich mit präparierte, mit Fe₃O₄-pigmentierte Faserzementplatte rotbraun verfärbt war.

Patentansprüche

1. Tief-Schwarzes, hitzestabiles im wesentlichen aus Manganferrit der allgemeinen Zusammensetzungen Mn_{1+x}Fe_{2-x}O₄ mit Spinellstruktur bestehendes Pigment mit x-Werten von -0,1 bis +0,1.
2. Verfahren zur Herstellung eines im wesentlichen aus Manganferrit bestehenden Pigmentes gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 - a) lösliche Mangan(II)salze und lösliche Eisen(II)salze mit alkalischen Fällungsmitteln in annähernd stöchiometrischem Verhältnis in wäßriger Lösung umgesetzt werden.
 - b) die Fällung mit einem Oxidationsmittel, vorzugsweise Luft, bei Temperaturen zwischen 80 °C und dem Siedepunkt, umgesetzt wird und
 - c) das Pigment filtriert, gewaschen, getrocknet und gemahlen wird, wobei die Fällung mit dem alkalischen Fällungsmittel und gegebenenfalls das Aufheizen auf Oxidationstemperatur unter nicht-oxidierenden Bedingungen durchgeführt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der Metallsalzlösung an Fe(III) und Mn(III) durch Reduktion, vorzugsweise an Eisenmetall, verringert wird.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallsalzquellen vorzugsweise Eisensulfat aus der TiO₂-Herstellung oder aus Beizeereien und Mangansulfat aus Abfallsalzlösungen organischer Reaktionen eingesetzt werden.
5. Verwendung des schwarzen Pigmentes gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 zur Einfärbung von Baustoffen.

Claims

1. A deep black heat-stable pigment consisting substantially of spinel-type manganese ferrite with the general compositions $Mn_{1+x}Fe_{2-x}O_4$ with values for x of -0.1 to +0.1.
2. A process for the production of the pigment consisting essentially of manganese ferrite claimed in claim 1, characterized in that
 - a) soluble manganese(II) salts and soluble iron(II) salts are reacted with alkaline precipitants in a substantially stoichiometric ratio in aqueous solution,
 - b) the precipitate is reacted with an oxidizing agent, preferably air, at temperatures of 80 ° C to the boiling point and
 - c) the pigment is filtered, washed, dried and ground, precipitation with the alkaline precipitant and, optionally, heating to the oxidation temperature being carried out under non-oxidizing conditions.
3. A process as claimed in claim 2, characterized in that the content of Fe(III) and Mn(III) in the metal salt solution is reduced by reduction, preferably on iron metal.
4. A process as claimed in claim 2 or 3, characterized in that iron sulfate from the production of TiO_2 or from pickling plants and manganese sulfate from waste salt solutions of organic reactions are preferably used as the metal salt sources.
5. The use of the black pigment claimed in one or more of claims 1 to 4 for colouring building materials.

Revendications

1. Pigment noir intense, stable à chaud, constitué essentiellement de ferrite de manganèse de formule générale $Mn_{1+x}Fe_{2-x}O_4$ à structure de spinelle, où x a une valeur dans l'intervalle allant de -0,1 à +0,1.
2. Procédé de préparation d'un pigment essentiellement constitué de ferrite de manganèse selon la revendication 1, caractérisé en ce que
 - a) on fait réagir des sels solubles de manganèse (II) et des sels solubles de fer (II) avec des agents de précipitation alcalins en proportions approximativement stoechiométriques en solution aqueuse;
 - b) le précipité est mis en réaction avec un agent d'oxydation, de préférence l'air, à des températures comprises entre 80 ° C et le point d'ébullition;
 - c) le pigment est filtré, lavé, séché et moulu, la précipitation à l'aide de l'agent précipitant et, le cas échéant, le chauffage à température d'oxydation étant effectués dans des conditions non oxydantes.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la teneur de la solution de sel métallique en Fe (II) et Mn (III) est diminuée par réduction, de préférence en fer métallique.
4. Procédé selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre comme source de métal du sulfate de fer provenant de la préparation du FeO_2 ou d'installations de déc a page, et du sulfate de manganèse provenant de solutions résiduelles provenant de réactions organiques.
5. Utilisation du pigment noir selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, pour la mise en couleur de matériaux de construction.